

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240623

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C08F220/12
C08F290/06
C08J 3/24
C08K 5/00
C08L 33/08
//(C08F220/12
C08F220:28)

(21)Application number : 2000-054333

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.2000

(72)Inventor : ABE MITSUTOMO
KUBOTA ISAO

(54) ACRYLIC RUBBER, CROSSLINKABLE ACRYLIC RUBBER COMPOSITION AND CROSSLINKED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic rubber cross-linked product having excellent heat, cold and oil resistances with a large tensile strength and little change in tensile strength and elongation under a heat load.

SOLUTION: This acrylic rubber cross-linked product is obtained by crosslinking an acrylic rubber obtained by copolymerizing 30-97.9 wt.% of a monomer (1) expressed by the formula: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}_1$ (R_1 expresses a 1-5C alkyl) with 1-30 wt.% of a monomer (2) expressed by the formula: $\text{CH}_2=\text{CR}_2-\text{COO}-\text{R}_3$ (R_2 expresses H or CH_3 ; R_3 expresses a 6-12C alkyl, cycloalkyl or aryl), 1-30 wt.% of a monomer (3) expressed by the formula: $\text{CH}_2=\text{CR}_4-\text{COO}-[\text{-(CH}_2\text{)}_q\text{-COO-}]_r-\text{R}_5$ (R_4 expresses H or CH_3 ; R_5 expresses H or a 1-12C alkyl; q expresses 4-12 integer; r expresses 1-20 integer) and 0.1-10 wt.% of a crosslinking monomer (4).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240623

(P2001-240623A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 F 220/12		C 0 8 F 220/12	4 F 0 7 0
290/06		290/06	4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q Z 4 J 0 2 7
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 33/08		C 0 8 L 33/08	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-54333 (P2000-54333)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 安部 光智

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 窪田 伊三男

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルゴム、架橋性アクリルゴム組成物および架橋物

(57) 【要約】

【課題】 架橋物を提供する。

【解決手段】 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}^1$ (R^1 は炭素数1~5のアルキル基を表す) で表される単量体 (1) 30~97.9重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-\text{R}^3$ (R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 は炭素数6~12のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す) で表される単量体 (2) 1~30重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{COO}-[-(\text{CH}_2)_q-\text{COO}-]_r-\text{R}^5$ (R^4 はHまたは CH_3 、 R^5 はHまたは炭素数1~12のアルキル基、 q は4~12の整数、 r は1~20の整数を表す) で表される単量体 (3) 1~30重量%および架橋性単量体 (4) 0.1~10重量%を共重合したアクリルゴムを架橋して架橋物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}^1$ (R^1 は炭素数1～5のアルキル基を表す)で表される単量体(1)単位30～97.9重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-\text{R}^3$ (R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 は炭素数6～12のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す)で表される単量体(2)単位1～30重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{COO}-[-(\text{CH}_2)_q-\text{COO}-]_r-\text{R}^5$ (R^4 はHまたは CH_3 、 R^5 はHまたは炭素数1～12のアルキル基、 q は4～12の整数、 r は1～20の整数を表す)で表される単量体(3)単位1～30重量%および架橋性単量体(4)単位0.1～10重量%を含有するアクリルゴム。

【請求項2】 請求項1記載のアクリルゴム100重量部に対して架橋剤0.1～10重量部を含有する架橋性アクリルゴム組成物。

【請求項3】 請求項2記載の架橋性アクリルゴムを架橋した架橋物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐寒性アクリルゴムおよび架橋性アクリルゴム組成物、ならびにその架橋物に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリルゴムは、耐熱性および耐油性に優れており、自動車関連の分野などで広く用いられている。しかし、さらに耐寒性および耐熱安定性が強く要望されるようになり、改良研究が行われている。

【0003】耐熱性、耐寒性、耐油性などに優れたアクリルゴムとして、ラクトン付加型アクリレートと共重合したアクリルゴムが知られている(特開昭63-264612号公報、特開平2-209907号公報など)。しかし、このアクリルゴムは、引張強度に劣り、また熱負荷による強度低下が大きいという問題があった。

【0004】また、エチレンオキシド付加アクリル酸エステルと共重合したアクリルゴムは、耐油性と耐寒性に優れたものとして知られている(特開平5-262830号公報など)が、熱負荷によって、伸びが大きく変化し、ゴム弾性が失われるという問題があった。

【0005】さらに、アクリル酸同士のマイケル付加物のビニル付加重合体が、耐油性に優れていることが知られている(特開昭58-104908号公報など)が、これも熱負荷による伸びの低下が著しく、ゴム弾性が失われるという問題を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた耐熱性、耐寒性、耐油性を有し、引張強さが大きく、熱負荷による引張強さ変化および伸び変化が小さなアクリルゴム架橋物を提供することにある。

【0007】本発明者らは、前記課題を達成するため、

鋭意検討の結果、特定の単量体を共重合したアクリルゴムを架橋することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}^1$ (R^1 は炭素数1～5のアルキル基を表す)で表される単量体(1)単位30～97.9重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-\text{R}^3$ (R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 は炭素数6～12のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す)で表される単量体(2)単位1～30重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{COO}-[-(\text{CH}_2)_q-\text{COO}-]_r-\text{R}^5$ (R^4 はHまたは CH_3 、 R^5 はHまたは炭素数1～12のアルキル基、 q は4～12の整数、 r は1～20の整数を表す)で表される単量体(3)単位1～30重量%および架橋性単量体(4)単位0.1～10重量%を含有するアクリルゴム、該アクリルゴム100重量部に対し架橋剤0.1～10重量部を含有する架橋性アクリルゴム組成物ならびに該架橋性アクリルゴムを架橋した架橋物が提供される。

【0009】[アクリルゴム]本発明のアクリルゴムは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}^1$ (R^1 は炭素数1～5のアルキル基を表す)で表される単量体(1)単位30～97.9重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-\text{R}^3$ (R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 は炭素数6～12のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す)で表される単量体(2)単位1～30重量%、 $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{COO}-[-(\text{CH}_2)_q-\text{COO}-]_r-\text{R}^5$ (q は4～12の整数、 r は2～20の整数、 R^4 はHまたは CH_3 、 R^5 は水素または炭素数1～12のアルキル基、 q は4～12の整数、 r は1～20の整数を表す)で表される単量体(3)単位1～30重量%および架橋性単量体(4)単位0.1～10重量%を含有するものである。

【0010】単量体(1)

単量体(1)は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}^1$ (R^1 は炭素数1～5のアルキル基を表す)で表されるアクリル酸アルキルエステル単量体であり、 R^1 が炭素数1～4のものが好ましい。炭素数が多すぎるとゴムの引張強度が低下する場合がある。具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチルなどが挙げられる。

【0011】本発明のアクリルゴム中の単量体(1)単位含有量の下限は、30重量%、好ましくは55重量%、特に好ましくは67重量%であり、上限は、97.9重量%、好ましくは93.7重量%、特に好ましくは89.5重量%である。単量体(1)単位含有量が少なすぎると耐油性に劣り、多すぎると耐寒性に劣る。

【0012】単量体(2)

単量体(2)は、 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-\text{R}^1$ (R^1 はHまたは CH_3 、 R^2 は炭素数6~12のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す)で表されるものである。具体的には、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-ノニルなどの R^2 がHで R^1 がアルキル基であるもの；アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-4-メチルシクロヘキシルなどの R^2 がHで R^1 がシクロアルキル基であるもの；アクリル酸フェニル、アクリル酸-p-トリル、アクリル酸-β-ナフチルなどの R^2 がHで R^1 がアリール基であるもの；メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-ノニルなどの R^2 が CH_3 で R^1 がアルキル基であるもの；メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-3-メチルシクロヘキシルなどの R^2 が CH_3 で R^1 がシクロアルキル基であるもの；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-o-トリル、メタクリル酸-α-ナフチルなどの R^2 が CH_3 で R^1 がアリール基であるもの；などがあげられる。

【0013】本発明のアクリルゴム中の単量体(2)単位含有量の下限は、好ましくは1重量%、より好ましくは3重量%、特に好ましくは5重量%であり、上限は、好ましくは30重量%、より好ましくは20重量%、特に好ましくは15重量%である。単量体(2)単位含有量が少なすぎると、熱負荷による強度の低下が大きい場合があり、多すぎると耐油性に劣る場合がある。

【0014】単量体(3)

単量体(3)は、 $\text{CH}_2=\text{CR}^q-\text{COO}-[-(\text{CH}_2)_r-\text{COO}-]_n-\text{R}^1$ (R^1 はHまたは CH_3 、 R^q はHまたは炭素数1~12のアルキル基、qは4~12の整数、rは1~20の整数を表す)で表されるものであり、具体的には、エチル(6-アクリロキシ)ヘキサノエート、n-ブチル(6-アクリロキシ)ヘキサノエート、α-エチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソペンタメチレン)]、α-n-ブチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソペンタメチレン)]、α-ヒドロ-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]、α-メチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]、α-エチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]、α-n-ブチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]などの R^q がHであるもの；α-エチル-ω-メタクリロキシポリ[オキシ(1-オキソデカメチレン)]、α-n-ブチル-ω-メタクリロキシポリ[オキシ(1-オキソデカメチレン)]などの R^q が CH_3 であるもの；などがあげられる。これらは、1種または2種以上を混合して用いても良い。

【0015】単量体(3)は、耐油性・耐寒性・引張強度のバランスに優れた R^q がHのものが好ましく、 R^q がHでrが1~5の整数のもものがより好ましく、α-メチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]、α-エチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]、α-n-ブチル-ω-アクリロキシポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]などが特に好ましい。

【0016】本発明のアクリルゴム中の単量体(3)単位含有量の下限は、好ましくは1重量%、より好ましくは3重量%、特に好ましくは5重量%であり、上限は、好ましくは30重量%、より好ましくは20重量%、特に好ましくは15重量%である。単量体(3)単位含有量が少なすぎると、耐油性または耐寒性に劣る場合があり、多すぎると強度が劣る。

【0017】架橋性単量体(4)

架橋性単量体(4)は、アクリルゴムに架橋点を導入する単量体であり、単量体(1)~(3)と共重合することにより、得られるアクリルゴムが架橋可能となる限り、特に限定されない。例えば、カルボン酸系架橋性単量体、ハロゲン系架橋性単量体、エポキシ系架橋性単量体、ジエン系架橋性単量体などがある。

【0018】カルボン酸系架橋性単量体は、アクリレート類と共重合可能で、カルボキシル基を含有している単量体である。カルボキシル基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボン酸単量体；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノn-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノn-ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノn-ブチルなどのカルボン酸エステル単量体のほか、無水カルボン酸基を含有している無水マレイン酸などの無水カルボン酸単量体があげられ、好ましくはカルボン酸エステル単量体であり、より好ましくはフマル酸モノエステル、マレイン酸モノエステルなどのブテンジオン酸モノエステル単量体であり、特に好ましくはフマル酸モノアルキルエステル単量体である。

【0019】ハロゲン系架橋性単量体は、ハロゲン原子を含有している単量体である。例えば、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリルなどのハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステル類；クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテルなどのハロゲン含有不飽和エーテル類；p-クロロスチレン、ビニルベンジルクロライドなどのハロゲン含有芳香族ビニル化合物などを挙げることができる。

【0020】エポキシ系架橋性単量体は、アクリレート類と共重合可能で、エポキシ基を含有している単量体である。エポキシ系架橋性単量体としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和グリ

シジルエステル類；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル類などがあげられる。

【0021】ジェン系架橋性単量体は、アクリレート類と共重合可能で、ジェン構造を含有している単量体である。ジェン含有単量体の例としては、ブタジエン、イソブレン、ビベリレンなどの共役ジェン系単量体、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ビニリデンノルボルネン、シクロヘキセニルアクリレート、シクロヘキセニルメタクリレートなどの非共役ジェン系単量体；などがあげられる。

【0022】本発明のアクリルゴム中の架橋性単量体(4)単位含有量の下限は、0.1重量%、好ましくは0.3重量%、特に好ましくは0.5重量%であり、上限は、10重量%、好ましくは5重量%、特に好ましくは3重量%である。架橋性単量体(4)単位含有量が少なすぎると十分に架橋せず、多すぎると伸びが低下する。

【0023】その他の単量体

本発明のアクリルゴムは、上記の単量体以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で、これらと共重合可能な単量体を共重合したものであってもよい。

【0024】その他の共重合可能な単量体としては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸4-メトキシブチル、アクリル酸4-エトキシブチルなどのアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル単量体；エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン類；塩化ビニルスチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル系単量体；アクリル酸フルフリルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアルキル基、シクロアルキル基、[オキシ(1-オキソアルキレン)]基以外の基で置換されたアクリル酸誘導単量体またはメタクリル酸誘導単量体；などの単官能単量体のほかに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレートなど多官能単量体が挙げられる。

【0025】これらの中でも、アクリル酸アルコキシアルキルエステルが好ましく、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{R}^6-\text{O}-\text{R}^7$ (R^6 は炭素数1~5のアルキレン基、 R^7 は炭素数1~5のアルキル基を表す)で表されるものが好ましく、2-メトキシエチルアクリレートが特に好ましい。

【0026】これらの単量体を共重合する場合は、アクリルゴム中にこれらの単量体単位が、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下である。多すぎると、本発明の効果がでないことがある。

【0027】ムーニー粘度

アクリルゴムのムーニー粘度(ML_{1+1} 、100℃)の下限は、好ましくは5、より好ましくは10、特に好ましくは15であり、上限は、好ましくは70、より好ましくは60、特に好ましくは50である。ムーニー粘度が小さすぎると成形加工性や、架橋物の機械的強度が劣る場合があり、大きすぎると成形加工性が劣る場合がある。

【0028】架橋剤

架橋剤は、架橋性単量体(4)の種類によって選択すればよく、本発明のアクリルゴムを架橋することができる限りは、特に限定されない。

【0029】架橋性単量体(4)がカルボン酸系架橋性単量体である場合は、架橋剤として、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミンなどの脂肪族ジアミン化合物；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどの芳香族ジアミン化合物；などのジアミン化合物を用いることが好ましい。

【0030】架橋性単量体(4)がハロゲン系架橋性単量体である場合は、架橋剤として、硫黄または1,3,5-トリアジンチオールあるいはその誘導体などのトリアジンチオール化合物を用いることが好ましい。架橋性単量体(4)がエポキシ系架橋性単量体である場合は、アンモニウムベンゾエート、アンモニウムアジベートなどの有機カルボン酸アンモニウムなどが用いられる。

【0031】架橋性単量体(4)がジェン系架橋性単量体である場合は、架橋剤として、分子内に-O-O-構造を有する有機過酸化物、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、1,3-ジ(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0032】架橋剤の配合量の下限は、アクリルゴム100重量部あたり、0.1重量部、好ましくは0.2重量部、特に好ましくは0.3重量部であり、上限は、10重量部、好ましくは7重量部、特に好ましくは5重量部である。架橋剤の配合量が少なすぎると架橋が不十分となり、架橋後の成形ゴムの形状を保持できなくなり、多すぎると硬すぎてゴム弾性を損ねる。

【0033】架橋促進剤

本発明においては必要により、架橋剤と共に架橋促進剤を使用することができる。架橋促進剤は、架橋剤との組み合わせで、架橋を促進するものであれば、特に限定されない。

【0034】ジアミン化合物と組み合わせて用いる架橋促進剤としては、水中、25℃での塩基解離定数が $10^{-11} \sim 10^{-6}$ であり、実質的に架橋性単量体単位と反応して架橋を生じない塩基または共役塩基であるものが好ましく、グアニジン系促進剤、第四級オニウム塩系促進剤、第三級アミン系促進剤、複素環式第三級アミン系促進剤、第三級ホスフィン系促進剤、無機弱酸のアルカリ金属塩またはアルカリ金属水酸化物、有機弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコキシレートまたはアルカリ金属フェノレートなどが挙げられる。グアニジン系促進剤としては、1, 3-ジフェニルグアニジン、ジ-orthoトリルグアニジンなどが挙げられる。第四級オニウム塩系促進剤としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。第三級アミン系促進剤としては、ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、複素環式第三級アミン系促進剤としてはイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7などが挙げられる。第三級ホスフィン系促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリ(メチルフェニル)ホスフィンなどが挙げられる。無機弱酸のアルカリ金属塩またはアルカリ金属水酸化物としては、ナトリウム、カリウムまたはリチウムの水酸化物、リン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩などが挙げられる。有機弱酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属アルコキシレートまたはアルカリ金属フェノレートとしては、

【0035】硫黄と組み合わせて用いる架橋促進剤としては、カルボン酸アルカリ金属塩、チアゾール化合物などが挙げられる。カルボン酸アルカリ金属塩としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ラウリル酸ナトリウム、ラウリル酸カリウムなどが、チアゾール化合物としては、メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィドなどが挙げられる。

【0036】トリアジンチオール化合物と組み合わせて用いる架橋促進剤としては、チウラム系促進剤、ジチオカルバミン酸塩系促進剤などが挙げられる。チウラム系促進剤としては、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどが挙げられる。ジチオカルバミン酸塩系促進剤は、ジチオカルバミン酸類の亜鉛塩、銅塩、鉄塩およびテルル塩から選択されるものであって、亜鉛塩が好ましく、ジエチルジチオカル

バミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

【0037】アクリルゴム100重量部あたりの架橋促進剤の使用量の上限は、好ましくは15重量部、より好ましくは12重量部、特に好ましくは10重量部である。架橋促進剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物の表面への架橋促進剤のブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりする。

【0038】その他の配合物

10 本発明の架橋性アクリルゴム組成物は、その特性を損なわない限り、必要に応じて、補強材、充填剤、老化防止剤、光安定剤、スコーチ防止剤、架橋遅延剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防微剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤をさらに配合することができる。

【0039】本発明の架橋性アクリルゴム組成物は、前記各成分を、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法により配合することによって調製することができる。配合順序は、特に限定されないが、熱で分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で反応したり、分解しやすい成分、例えば、架橋剤、架橋促進剤などをなるべく短時間に混合すればよい。

【0040】[架橋物]本発明の架橋物は、上記架橋性アクリルゴム組成物を架橋したものである。

【0041】成形および架橋

架橋性アクリルゴム組成物の成形方法および架橋方法は、特に限定されない。成形方法、架橋方法、架橋物の形状などの必要に応じて、成形と架橋を同時に行うか、

30 成形後に架橋すればよい。

【0042】架橋性アクリルゴム組成物を架橋させる際の加熱温度の下限は、好ましくは130℃、より好ましくは140℃であり、上限は、好ましくは220℃である。温度が低すぎると架橋時間が長時間必要となった

【0043】また、架橋時間は、架橋方法、架橋温度、形状などにより異なるが、30秒以上、5時間以下の範囲が架橋密度と生産効率の面から好ましい。

【0044】加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

【0045】用途

本発明の架橋物は、上記の本発明の架橋性アクリルゴム組成物を架橋したものであり、耐寒性、耐油性および引張強さに優れ、引張強さおよび伸びの熱負荷による変化が小さい。

【0046】その特性を活かして、例えば、自動車などの輸送機械、一般機器などのほか、電子分野、電気分

野、電気分野などの幅広い分野において、シール材、ガasket材、緩衝材、保護材、電線被覆材や、工業用ベルト類、ホース類、シート類、ロール類などの材料として有用である。

【0047】

【実施例】以下に比較例、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、各測定値は、以下の方法で測定した。

【0048】ムーニー粘度

JIS K6300の未加硫ゴム物理試験方法のムーニー10粘度試験に準じて、測定温度100℃におけるアクリルゴムのムーニー粘度 ML_{1+1} を測定した。

【0049】引張強さおよび伸び

ゴム組成物を、プレス成形により、170℃で20分間加熱して厚さ2mmのシートを作製し、170℃に4時間放置して、二次架橋した後、JIS3号ダンベル試験片を用いて打ち抜き、これを用いてJIS K6251に準じて、引張速度500mm/分の条件で架橋物の引張強さおよび伸びを測定した。

【0050】油中浸漬試験における体積変化率

引張強さおよび伸び用の試験片と同様にシートを作製し、二次架橋した後、50mm×20mmの長方形に打ち抜き、これを試験片としてJIS K6258に準じて、150℃のNo.3油（ナフテン系40%以上、パラフィン系45%以下含有）中に70時間浸漬し、体積変化率を測定した。

【0051】ゲーマンねじり試験における T_{10}

引張強さおよび伸び用の試験片と同様にシートを作製し、二次架橋した後、40mm×3mmの長方形に打ち抜き、これを試験片としてJIS K6261の低温ねじり試験に準じて、比モジュラスRMが10になる温度（ゲーマン T_{10} ）を測定した。

【0052】実施例1

アクリルゴム（アクリル酸エチル単位含量6.5重量%、アクリル酸n-ブチル単位含量7.4重量%、アクリル酸2-エチルヘキシル単位含量8重量%、 α -エチル- ω -アクリロキシポリ〔オキシ（1-オキソヘキサメチレン）〕（ $CH_2=CHCO[O(CH_2)_5CO]$ 、 OCH_2CH_3 ）（nは数平均で2.8）単位含量10重量%、フマル酸モノn-ブチル単位含量1.5重量%、ムーニー粘度（ ML_{1+1} 、100℃）25.2）100重量部、MAFカーボンブラック（商品名シースト116、東海カーボン社製）60重量部、ステアリン酸2重量部、滑剤（商品名グレッグ G-8205、大日本インキ化学社製）1重量部、老化防止剤（4,4'-（ α , α' -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、商品名ナウガード445、ユニロイヤル社製）2重量部を

設定温度50℃で、0.8リットルバンバリーを用いて混練した。

【0053】得られたゴム組成物に、架橋剤ヘキサメチレンジアミンカルバメート0.5重量部および架橋促進剤（ジ- α -トリルグアニジン、商品名ノクセラーD T、大内新興化学工業社製）2重量部を、設定温度50℃で、6インチロールを用いて添加し、混練した。

【0054】得られた架橋性ゴム組成物の架橋物について、引張強さ、伸び、油中浸漬試験における体積変化率およびゲーマンねじり試験における T_{10} を測定し、175℃に500時間放置した後の引張強さおよび伸びを測定した。結果を表1に示す。

【0055】比較例1

アクリルゴムを、アクリル酸エチル単位含量6.5重量%、アクリル酸n-ブチル単位含量7.4重量%、 α -エチル- ω -アクリロキシポリ〔オキシ（1-オキソヘキサメチレン）〕（ $CH_2=CHCO[O(CH_2)_5CO]$ 、 OCH_2CH_3 ）（nは数平均で2.8）単位含量18重量%、フマル酸モノn-ブチル単位含量1.5重量%、ムーニー粘度（ ML_{1+1} 、100℃）24.6のアクリルゴムに変える以外は実施例1と同様にして、架橋性ゴム組成物を調製し、その架橋物について、物性を測定した。結果を表1に示す。

【0056】比較例2

アクリルゴムを、アクリル酸エチル単位含量6.5重量%、アクリル酸n-ブチル単位含量7.4重量%、 α -エチル- ω -アクリロキシポリ（オキシエチレン）（ $CH_2=CHCOO[(CH_2)_2O]$ 、 OCH_2CH_3 ）（nは数平均で2.0）単位含量18重量%、フマル酸モノn-ブチル単位含量1.5重量%、ムーニー粘度（ ML_{1+1} 、100℃）22.9のアクリルゴムに変える以外は実施例1と同様にして、架橋性ゴム組成物を調製し、その架橋物について、物性を測定した。結果を表1に示す。

【0057】比較例3

アクリルゴムを、アクリル酸エチル単位含量6.5重量%、アクリル酸n-ブチル単位含量7.4重量%、 α -エチル- ω -アクリロキシポリ〔オキシ（1-オキソトリメチレン）〕（ $CH_2=CHCOO[(CH_2)_3COO]$ 、 CH_2CH_3 ）（nは数平均で2.8）単位含量18重量%、フマル酸モノn-ブチル単位含量1.5重量%、ムーニー粘度（ ML_{1+1} 、100℃）25.6のアクリルゴムに変える以外は実施例1と同様にして、架橋性ゴム組成物を調製し、その架橋物について、物性を測定した。結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

		実施例		比較例	
		1	1	2	3
アクリルゴム構成単位含有量 (重量%)					
(1)	アクリル酸エチル	6.5	6.5	6.5	6.5
	アクリル酸n-ブチル	74	74	74	74
(2)	アクリル酸2-エチルヘキシル	8	—	—	—
(3)	α -エチル- ω -アクリロキシ ポリ[オキシ(1-オキソヘキサメチレン)]	10	18	—	—
(4)	フマル酸モノn-ブチル	1.5	1.5	1.5	1.5
	α -エチル- ω -アクリロキシ ポリ(オキシエチレン)	—	—	18	—
	α -エチル- ω -アクリロキシ ポリ[オキシ(1-オキソトリメチレン)]	—	—	—	18
アクリルゴムムーニー粘度 (ML ₁₊₁₀ , 100℃)		25.2	24.6	24.6	25.6
架橋物常態物性					
引張強さ (MPa)		9.5	8.6	9.7	9.4
伸び (%)		130	150	130	170
熱負荷後の架橋物物性変化量					
引張強さ (%)		-25	-38	-4	+61
伸び (%)		-25	-25	-86	-95
耐油性					
体積膨張率 (%)		+75	+71	+81	+19
耐寒性					
ゲーマン T ₁₀ (°C)		-38	-38	-34	-33

【0059】単量体(2)単位を含有しないアクリルゴムを使用した比較例1の架橋物は、熱負荷による引張強さの低下が大きい。

【0060】先行技術(特開昭63-264612号公報、特開平2-209907号公報など)に該当するラクトン付加型アクリレートを共重合したアクリルゴムを用いた比較例2の架橋物は、耐油性に劣り、熱負荷による引張強さの変化は小さいが、伸びの変化が大きく、ゴム弾性が失われる。

【0061】先行技術(特開昭58-104908号公報など)に該当するアクリル酸同士のマイケル付加物のビニル付加重合体(単量体(2)単位および単量体(3)単位を含有しないアクリルゴム、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}[(\text{CH}_2)_q\text{COO}]_n\text{CH}_2\text{CH}_3$ を単量体(3)*

*を表す式に当てはめると、 $q=2$ となり、 q が4~12である単量体(3)に該当しない。)を用いた比較例3の架橋物は、耐油性が優れているが、耐寒性が劣り、熱負荷による引張強さおよび伸びの変化が大きい。

【0062】それに対し、単量体(1)~(4)の単位を含有する本発明のアクリルゴムを用いた実施例1の架橋物は、耐油性、耐寒性、引張強さおよび伸びに優れ、また、熱負荷による引張強さおよび伸びの変化が小さい。

30 い。

【0063】

【発明の効果】本発明のゴム組成物の架橋物は、耐油性、耐寒性、耐熱熱老化性、引張強さなどに優れ、特に高温環境下での引張強さ変化率と伸び変化率が小さい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

ターコード(参考)

/(C08F 220/12
220:28)

(C08F 220/12
220:28)

F ターム(参考) 4F070 AA32 AC45 AC46 AE08 GA06
GC02
4J002 BG041 BG071 DA046 EG026
EK016 EK036 EK046 EK056
EK066 EN036 EN076 EV086
FD146 GJ02 GM01 GN00
GQ00 GQ01
4J027 AB03 AB10 BA04 BA05 BA06
BA07 BA09 BA10 BA17 CD01
4J100 AB08S AE09S AE18S AG08S
AG15S AJ02S AJ08S AK32S
AL03P AL04Q AL08Q AL08R
AL08S AL36S AR11S AR22S
AS02S AS03S AS15S AS17S
BA20R BA21R BB01S BC04Q
BC43Q BC49Q BC54S CA03
CA06 HA53 HC27 HC36 HC46
HC70 JA00 JA28 JA43